

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060632

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

C08F 10/02  
C08F 4/645  
C08F210/16

(21)Application number : 09-227005

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1997

(72)Inventor : YAHIRO SHUJI

## (54) ETHYLENE POLYMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain ethylene polymers excellent in the balance of moldability, stability and various mechanical properties.

SOLUTION: Ethylene polymers are ethylene homopolymers or copolymers of ethylene and a 3-20C  $\alpha$ -olefin having (A) a melt index, under a load of 2.16 kg at 190° C, of 0.0001-1,000 g/10 min, (B) a density of 0.90 g/cm<sup>3</sup>-0.985 g/cm<sup>3</sup>, (C) a molecular weight distribution, measured by gel permeation chromatography, of 3-7, (D) a number of vinyl group, present at the molecular terminal of the polymer, of not more than 0.02 per 1,000 carbon atoms, (E) a number of vinylidene group, present at the molecular terminal of the polymer, of not more than 0.02 per 1,000 carbon atoms and (F) a zirconium content of not more than 10 ppb.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60632

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 10/02  
4/645  
210/16

識別記号

F I

C 0 8 F 10/02  
4/645  
210/16

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-227005

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月11日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 八尋 修二

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 エチレン重合体

(57) 【要約】

【解決手段】 エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であつて、

(A) 190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックスが0.0001から1000g/10分、

(B) 密度が0.90g/cm<sup>3</sup>から0.985g/cm<sup>3</sup>、(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布が3~7、(D) 重合体の分子末端に

存在するビニル基が0.02(ヶ/1000個の炭素)

以下、(E) 重合体の分子末端に存在するのビニリデン基が0.02(ヶ/1000個の炭素)以下、(F) ジルコニウムが10ppb以下、であることを特徴とするエチレン重合体。

【効果】 成形性、安定性及び種々の機械物性のバランスに優れているエチレン重合体を提供できた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(A) 190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックスが0.0001～1000g/10分、

(B) 密度0.90g/cm<sup>3</sup>～0.985g/cm<sup>3</sup>、(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布が3～7、(D) 重合体の分子末端に存在するビニル基が0.02(ヶ/1000個の炭素)以下、(E) 重合体の分子末端に存在するのビニリデン基が0.02(ヶ/1000個の炭素)以下、(F) ジルコニウムが10ppb以下、であることを特徴とするエチレン重合体。

【請求項2】 重合体の分子末端に存在するビニル基が0.01(ヶ/1000個の炭素)以下で、ビニリデン基が0.015(ヶ/1000個の炭素)以下である請求項1記載のエチレン重合体。

【請求項3】 エチレン重合体中で $\alpha$ -オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量(以下(XX)と称する。)、エチレンが連続に挿入されたダイアツド量(以下(EE)と称する。)、エチレンと $\alpha$ -オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量(以下(EX)と称する)を $D=4(XX) \times (EE) / (EX)^2$ で算出し、そのD値が1.5以下であることを特徴とする請求項1及び2記載のエチレン重合体。

【請求項4】 少なくとも(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)活性水素を有するボレート化合物、および(エ)シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と $\eta$ 結合したチタン化合物、から調整された担持触媒を用いて、スラリー状態でエチレン単独またはエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合させて得られた請求項1、2、及び3記載のエチレン重合体。

【請求項5】 少なくとも(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)活性水素を有するボレート化合物、および(エ)シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と $\eta$ 結合したチタン化合物、から調整された担持触媒を用いて、スラリー状態でエチレン単独またはエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合させて得られた請求項1、2、及び3記載のエチレン重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機械物性に優れ、成形加工性及び成形加工時の熱安定性に優れたエチレン重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンは軽量で経済性に優れていることから押し出し成形、ブロー成形、射出成形などの熔融成形によって容易に成形されて広く利用されている。これら成形加工の現場においては、一度成形された成形体を必要部分と不必要部分、例えば射出成形におけるリブ等にわけ、不必要部分は再度粉砕し、未成形のポリオレフィンと混合して再利用されている。これらの工程においては、そのポリオレフィンの物性が熱処理後もほぼ一定に保たれるものが要求されている。

【0003】また、近年ポリオレフィン等に用いられて

いる一部の酸化防止剤の有害性が指摘されており、とくに食品分野の成形体を成形加工する現場においては、酸化防止剤を低減しても十分な熱安定性を有するポリオレフィンが要求されている。さらにプラスチックのリサイクルという社会情勢面からも上記特性を有するポリオレフィンが要求されている。これらポリオレフィンのうちでエチレン重合体、特にチーグラール重合触媒によって重合されたエチレン重合体が広く用いられている。しかしこのエチレン重合体は、熔融成形性には優れたものの、機械物性、熱安定性という面では満足できるものではない。さらにブロー成形においては、成形加工性の改良を目的として、クロム触媒で重合したエチレン重合体が広く用いられている。しかしこのエチレン重合体は、その重合中にオリゴメリゼーションが起こるためその結果エチレン重合体の分子末端に多くの2重結合が残るという問題がある。この分子末端の2重結合は、成形時の熱安定性を極度に低下させることが本発明者らにより見いだされた。

【0004】近年、メタロセン化合物とアルミノキサン等から調整された触媒を用いることにより、機械物性を改良されたエチレン重合体を製造する試みが特開昭58-19309、同60-35006、同60-35007、同61-130314、同61-221208、同62-121709、同62-121711号公報)に開示されている。しかしこれら製法で得られたエチレン重合体は、まだ分子末端の2重結合が多いため熱安定性という面では満足のいくものではないし、成形性という面では従来のポリエチレンにくらべ分子量分布が狭いため、成形加工性の問題がある。

【0005】また、拘束幾何付加触媒(特開平3-163088号公報)により分子量分布を狭く保ち、かつその分子中に長鎖分岐を挿入し、成形加工性、および機械物性の両方を満足するエチレン重合体を製造する試みがなされている。しかしこの触媒を溶液重合合法に用いた場合でも、分子末端の2重結合が多いため成形加工時の熱安定性に劣るという問題が解決されていない。さらに特開平8-34819号公報には成形加工性に優れ、末端ビニル基およびビニリデン基の比を限定したエチレン重合体が熱安定性に優れていることが開示されているが、本発明者は特にこの末端基の量が重要であり、これら末端基の量比は特に重要ではないことを見い出している。しかも該公報記載ののエチレン重合体は、ジルコセン触媒を用いて調整されたものであり、この種の触媒はエチレン重合体の熱安定性を低下させることが本発明者により見いだされた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点をかんがみてなされたものであり、成形加工性、機械物性に優れかつ成形加工時の熱安定性にもすぐれたエチレン重合体を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討した結果、機械物性、成形性、及び成形時の熱安定性に優れたエチレン重合体を見出し本発明に到達した。本発明は下記 (A) ~ (F) の各条件を満足することを特徴とするエチレン重合体に関する。すなわち、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、(A) 190℃における 2.16 kg 荷重でのメルトインデックス (以下「MI」と称する。) が 0.0001 ~ 1000 g/10 分、

(B) 密度 0.90 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.985 g/cm<sup>3</sup>、(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィー (以下「GPC」と称する。) で測定した分子量分布 (以下「Mw/Mn」と称する。) が 3 ~ 7、(D) 重合体の分子末端に存在するビニル基が 0.02 (ヶ/1000 個の炭素) 以下、(E) 重合体の分子末端に存在するのビニリデン基が 0.02 (ヶ/1000 個の炭素) 以下、(F) ジルコニウムが 10 ppb 以下、であるエチレン重合体に関する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のエチレン重合体は、エチレン単独重合体、またはエチレンと炭素数 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1 などが挙げられる。さらにビニルシクロヘキサンあるいはスチレンおよびその誘導体などのビニル化合物も使用できる。また必要に応じて 1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエンなどの非共役ポリエンを少量含有する 3 元ランダム重合体であつてもよい。

【0009】本発明のエチレン重合体の MI は、0.0001 ~ 1000 g/10 分、好ましくは 0.001 ~ 500 g/10 分の範囲である。MI が 0.0001 g/10 分未満のエチレン重合体は、本発明で用いる特定の触媒では製造することができない。一方、MI が 1000 g/10 分を越える場合には成形品の強度が低下する。なお MI は ASTM D1238 に準じ、190℃における 2.16 kg 荷重で測定した。

【0010】本発明のエチレン重合体の密度は、0.90 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.985 g/cm<sup>3</sup> 好ましくは密度 0.91 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.980 g/cm<sup>3</sup> の範囲である。ここでの密度は MI 測定時に得られるストランドを、100℃で 1 時間熱処理し、さらに室温で 1 時間放冷した後に、密度勾配管で測定したものである。密度が 0.985 g/cm<sup>3</sup> を越えるエチレン重合体は、本発明において用いる特定の触媒では製造不可能である。0.90 g/cm<sup>3</sup> 未満の場合、本発明のエチレン重合体の熱安定性が不良となる。つまり密度 0.90 g/cm<sup>3</sup>

m<sup>3</sup> 未満のエチレン重合体においては、エチレン重合体中の  $\alpha$ -オレフィンのダイアツドの割合が増加する。該ダイアツドにおいては主鎖構造は一メチン-メチレン-メチン-メチレン-の炭素が連結して構成されており、このメチン基が連続または一つのメチレン基を介してエチレン重合体主鎖に挿入された場合、エチレン重合体の熱安定性が低下することも本発明者らは見いだした。すなわちエチレン重合体中で  $\alpha$ -オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量 (以下「(XX)」と称する。)、エチレンが連続に挿入されたダイアツド量 (以下「(EE)」と称する。)、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量 (以下「(EX)」と称する。) を核磁気共鳴分析法により求め、 $D = 4 \cdot (XX) \cdot (EE) / (EX)^2$  で算出した D 値が 1.5 以下であることをが好ましい。この値が大きいほど (XX) の割合が多いことを示している。

【0011】また、本発明のエチレン重合体の Mw/Mn は、GPC で測定した Mw/Mn が 3 ~ 7、好ましくは 3.5 ~ 7 である。Mw/Mn が 3 未満の場合はエチレン重合体の成形性が不十分であり、Mw/Mn が 7 を越える場合はエチレン重合体の機械物性が低下するという問題がある。尚 GPC の測定に用いた測定装置は Waters 社製 150-CALC/GPC、カラムとしては Shodex 製 AT-807S と東ソー製 TSK-gel GMH-H6 を直列にして用い、溶媒にトリクロロベンゼンを用いて、140℃で測定した。本発明においては上記 Mw/Mn を満足させるために、ある特定の触媒を用いて、スラリー状態でエチレン重合体を重合する製法を用いた。

【0012】次に本発明のエチレン重合体の分子末端に存在する 2 重結合、すなわちビニル基とビニリデン基の量はいずれも 0.02 (ヶ/1000 個の炭素) 以下である。好ましくは 0.015 (ヶ/1000 個の炭素) 以下、さらに好ましくは 0.010 (ヶ/1000 個の炭素) 以下である。この末端 2 重結合の含有量が多いと加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時の MI の変動ややけ等の問題を生じる。ビニル基とビニリデン基の定量はプレスフィルムを作成し、赤外吸収スペクトル (IR) を日本分光社製 FTIR-5300A の装置を用いて測定する。ビニル基は 910 cm<sup>-1</sup>、ビニリデン基は 878 cm<sup>-1</sup> のピークの吸光度より次式から算出される。

## 【0013】

ビニル基 (ヶ/1000 C) =  $0.98 \times \Delta A_{910} / t$   
 ビニリデン基 (ヶ/1000 C) =  $0.91 \times \Delta A_{887} / t$

(式中、 $\Delta A$  は吸光度、 $t$  はフィルム厚さ (mm) である。)

さらに本発明のエチレン重合体は、ジルコニウムを含まないことが条件である。近年、エチレン重合体の機械物

性向上を目的にメタロセン触媒が開発されている。メタロセン触媒としては、ジルコノセン、チタノセンが用いられているが、ジルコノセンを用いて重合したエチレン重合体は、触媒残さのジルコニウムによりエチレン重合体の熱安定性に問題が生じることが本発明者により見いだされた。そこで本発明のエチレン重合体においてはそのジルコニウムの量が 10 p p b 好ましくは 1 p p b 以下であることが好ましい。しかしこの程度のジルコニウムを含むエチレン重合体をジルコノセン触媒で製造する事は困難である。そこで本発明においてはチタノセン触媒を用いて重合することにより、エチレン重合体中のジルコニウムの量をゼロとした。すなわちエチレン重合体が十分な熱安定性を有するには、限定された密度範囲で、その分子末端の 2 重結合が少なく且つ極力エチレン重合体中にジルコニウムを含まないことが必要である。

【0014】次に本発明のエチレン重合体の製法について述べる。本発明のエチレン重合体は (ア) 担体物質、(イ) 有機アルミニウム化合物、(ウ) 活性水を有するボレート化合物、および (エ) シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と  $\eta$  結合したチタン化合物、から調整された担持触媒をもちいて、スラリー状態でエチレン単独またはエチレンと炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られる。

【0015】担体物質 (ア) としては、有機担体、無機担体のいずれであつてもよい。有機担体としては、好ましくは炭素数 2~10 の  $\alpha$ -オレフィン重合体、例えば、(1) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-ヘキセン-1 共重合体、プロピレン-ブテン-1 共重合体、プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体、(2) 芳香族不飽和炭化水素重合体、例えば、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、および (3) 極性基含有重合体、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート等があげられる。無機担体としては、(3) 無機酸化物、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$  等、(4) 無機ハロゲン化合物、例えば、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{MnCl}_2$  等、(5) 無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  等、(6) 無機水酸化物、例えば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等が例示される。最も好ましい担体物質はシリカである。担体の粒子径は任意であるが一般的には 1~3000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 5~2000  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 10~1000  $\mu\text{m}$  の範囲である。

【0016】上記担体物質は有機アルミニウム化合物 (イ) で処理される。好ましい有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。最も好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0017】さらに本発明のエチレン重合体の製法において用いる担持触媒においては、下記一般式で表せる活性水を有するボレート化合物を用いる。このボレート化合物は、シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と  $\eta$  結合したチタン化合物 (エ) と反応して、(エ) をカチオンに変換する活性化剤であり、かつこのボレート化合物中の活性水を有するグループ (T-H) は、担体物質にこれらボレート化合物を担持する際に、担体と化学結合または物理結合する。

【0018】 $[\text{B}^+ \text{Qn} (\text{Gq} (\text{T-H}) \text{r}) \text{z}] \text{A}^-$  ここで、B はホウ素を表す。G は多結合性ヒドロカーボラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数 1~20 を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、G の好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、1, 3-プロピレン、1, 4-ブタジエン、p-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカル G は  $r+1$  の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、G のその他の結合  $r$  は (T-H) 基と結合する。

【0019】上記一般式中の T は O、S、NR、または PR を表し、R はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。q は 1 以上の整数で好ましくは 1 である。T-H グループとしては、-OH、-SH、-NRH、または -PRH が挙げられ、ここで R は炭素数 1~18 好ましくは炭素数 1~10 のヒドロカルビニルラジカルまたは水素である。好ましい R グループはアルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは炭素数 1~18 を有する

アルキルアリルである。 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NRH$ または $-PRH$ は、例えば、 $-C(O)-OH$ 、 $-C(S)-SH-C(O)-NRH$ 、及び $-C(O)-PRH$ でもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は $-OH$ 基である。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルなどである。ここで $n+z$ は4である。

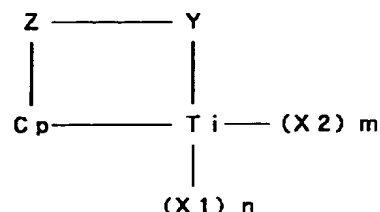
【0020】上記一般式の $[B^- Q_n (G_q (T-H)_r)_z]$ として、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2,4-ジヒドロキシフェニル)ボレートトリ(p-トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2,4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2ナフチル)ボレートなどが挙げられ、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートである。さらに上記ボレート化合物の $-OH$ 基を $-NHR$ (ここで、Rはメチル、エチル、t-ブチル)で置換したものも好ましい。

【0021】ボレート化合物の対カチオンとしては、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。またそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N,N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2,4,6-ペンタメチルアンモニウム、N,N-ジメチルベンジルアンモニウム、ジ(i-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェ

ニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキシニウムイオン、トリエチルオキシニウムイオン、ピリニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオンなどが挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが好ましい。本発明では下記一般式で表せるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と $\eta$ 結合したチタン化合物(エ)を用いる。

【0022】

【化1】



ここで、Tiは+2、+3、+4の酸化状態であるチタン原子、Cpはチタンに $\eta$ 結合するシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、X1はアニオン性リガンドであり、X2は中性共役ジエン化合物である。 $n+m$ は1または2であり、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ または $-PR-$ であり、Zは $SiR_2$ 、 $CR_2$ 、 $SiR_2-SiR_2$ 、 $CR_2-CR_2$ 、 $CR=C$ 、 $CR_2-SiR_2$ 、 $GeR_2$ 、 $BR_2$ であり、Rはそれぞれの場合水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミウム、シアノ、ハロ、またはこれらの組み合わせもの及び20個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。

【0023】置換シクロペンタジエニル基としては、1種またはそれ以上の炭素数1~20のヒドロカルビル、炭素数1~20のハロヒドロカルビル、ハロゲンまたは炭素数1~20のヒドロカルビル置換第14族メタロイド基で置換されたシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニルもしくはオクタフルオレニルが挙げられ、好ましくは炭素数1~6のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基である。

【0024】X1、X2としては、たとえば上記一般式においてnが2、mが0で、チタンの酸化数が+4であればX1はメチル、ベンジルから選ばれ、nが1、mが0でチタンの酸化数は+3であればX1は2-(N,N-ジメチル)アミノベンジル、さらにチタンの酸化数が+4であればX1は2-ブテン-1,4-ジイル、さらにnが0で、mが1でチタンの酸化数が+2であればX2は1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、または1,3-ペンタジエンである。

【0025】本発明の触媒は成分(ア)に成分(イ)、成分(ウ)及び成分(エ)を担持させることにより得られるが、成分(イ)~成分(エ)を担持させる方法は任意であるが一般的には成分(イ)、成分(ウ)及び成分

(エ)をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、成分(ア)と混合した後、溶媒を留去する方法、また成分(イ)、成分(ウ)及び成分(エ)を不活性溶媒に溶解後、固体が析出しない範囲でなく、これを濃縮して、次の濃縮液の全量を粒子内に保持できる量の成分(ア)を加える方法、成分(ア)に成分(イ)および成分(ウ)をまず担持させ、ついで成分(エ)を担持させる方法、成分(ア)に成分(イ)及び成分(エ)および成分(ウ)を逐次に担持させる方法、成分(ア)、成分(イ)、成分(ウ)および成分(エ)を共粉碎により、担持させる方法等が例示される。

【0026】本発明の成分(ウ)および成分(エ)は一般的には固体であり、また成分(イ)は自然発火性を有するため、これらの成分は、担持の際、不活性溶媒に希釈して使用する場合があります。この目的に使用する不活性溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及びエチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素或いはこれらの混合物等を挙げることができる。かかる不活性炭化水素溶媒は、乾燥剤、吸着剤などを用いて、水、酸素、硫黄分等の不純物を除去して用いることが望ましい。

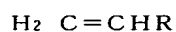
【0027】成分(ア)1グラムに対し、(イ)は $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル～ $5 \times 10^{-2}$ モル、(ウ)は $1 \times 10^{-7}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-7}$ モル～ $5 \times 10^{-4}$ モル、(エ)は $1 \times 10^{-7}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-7}$ モル～ $5 \times 10^{-4}$ モルの範囲で用いられる。各使用量、及び担持方法は活性、経済性、パウダー特性、および反応器のスケール等により決定される。得られた担持触媒は、担体に担持されていない有機アルミニウム化合物、ボレート化合物、チタン化合物を除去することを目的に、不活性炭化水素溶媒を用いてデカンテーション或いは濾過等の方法により洗浄することもできる。

【0028】上記一連の溶解、接触、洗浄等の操作は、その単位操作毎に選択される $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下範囲の温度で行うことが推奨される。そのような温度のより好ましい範囲は、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下である。本発明で、固体触媒を得る一連の操作は、乾燥した不活性雰囲気下で行うことが好ましい。本発明の固体触媒は、不活性炭化水素溶媒中に分散したスラリー状態で保存することも、或いは乾燥して固体状態で保存することもできる。

【0029】エチレン重合体の重合を行う場合、一般的には重合圧力は $1 \sim 100$ 気圧、好ましくは $3 \sim 30$ 気圧が好適であり、重合温度は $20 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 、好ましく

は $50^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ の範囲が好適である。ただし、温度の上限は、生成するエチレン系重合体を実質的にスラリー状態を維持し得る温度であり、この値を越える場合は、エチレン重合体の分子末端2重結合が増大するという問題がある。そのような上限温度は、生成するエチレン系共重合体の密度及び使用する溶媒に依存して変化し得る。

【0030】スラリー法に用いる溶媒としては、本発明で先に記載した不活性炭化水素溶媒が好適であり、特に、イソブタン、イソペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン等が好適である。本発明で用いることができるモノマーは、次の一般式で表される $\alpha$ -オレフィンである。



(式中、Rは炭素数 $1 \sim 18$ のアルキル基または炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状または環状である。)

【0031】このようなモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、及びスチレンよりなる群から選ばれ、炭素数 $3 \sim 20$ の環状オレフィン、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、炭素数 $4 \sim 20$ の直鎖状、分岐状または環状ジエンが、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれる。本発明に於いては、特にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が好適である。

【0032】また、本発明による触媒はそれのみでエチレン、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンの重合が可能であるが、溶媒や反応系の被毒の防止のため、付加成分として有機アルミニウム化合物を共存させて使用することも可能である。好ましい有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど

のアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。最も好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0033】本発明のエチレン重合体はそれ単独、または混合しても用いてもよい。特に高いMIのエチレン重合体と低いMIのポリマーを混合したパイモダル組成物として用いてもよい。他のポリマー及びフィラー、タルク等の無機材料とのブレンド、アロイ、さらには一般に公知の変性技術を用いて変性してもよい。また酸化防止剤、耐光剤、離型剤等の添加剤を加えてもよい。本発明のエチレン重合体は、射出成形、ブロー成形、パイプ、フィルム、圧縮成形等の公知の成形法により成形される。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例などにより更に詳しく説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。本発明における各種物性は以下に述べる方法により測定した。

① MIは、ASTM D-1238に従い、190℃、荷重2.16Kgで測定した値である。

② 成形加工性の尺度(MIR)は、温度190℃、荷重21.6Kgにて測定したMIの値を、190℃、荷重2.16Kgで測定したMIで割った値である。この値がおおきいほど成形加工性に優れる。

【0035】③ Mw/Mn: 測定に用いた測定装置は、Waters社製150-CALC/GPC、カラムとしてはShodex社製AT-807Sと東ソー社製TSK-gel GMH-H6を直列にして用い、溶媒に10ppmのイルガノクス1010を含むトリクロロベンゼンをもちいて、140℃で測定した。尚、標準物質として市販の単分散のポリスチレンを用い、検量線を作成した。

④ 末端2重結合: エチレン重合体パウダーを180℃でプレスしフィルムを作成した。このフィルムの赤外吸収スペクトル(IR)を日本分光社製FT-IR-5300Aの装置をもちいて測定した。ビニル基は910cm<sup>-1</sup>、ビニリデン基は878cm<sup>-1</sup>のピークの吸光度より次式から算出される。

#### 【0036】

ビニル基(ヶ/1000C) =  $0.98 \times \Delta A_{910} / t$   
 ビニリデン基(ヶ/1000C) =  $0.91 \times \Delta A_{877} / t$

ここで、 $\Delta A$ は吸光度、 $t$ はフィルム厚さ(mm)であ

る。

⑤ D値: <sup>13</sup>C-NMRは日本電子JNM400型を用い、オルトジクロロベンゼン/重水素化ベンゼン(10/3)にエチレン重合体13重量%溶解し、温度120℃、パルス45度(インターバル1.689秒)、積算20000回測定した。

【0037】C $\alpha\alpha$  40.15ppm、C $\alpha\gamma$  34.48ppm、C $\alpha\delta$  34.32ppm、C $\beta\delta$  37.24ppm、C $\delta\delta$  39.61ppm、C $\gamma\delta$  30.47ppmに帰属されるピークの積分値を求め、

$$(XX) = (C\alpha\alpha)$$

$$(XE) = (C\alpha\gamma) + (C\alpha\delta)$$

$$(EE) = 1/2 [(C\beta\delta) + (C\delta\delta)] + 1/4 (C\gamma\delta)$$

により各ダイアッド量を求め、 $D = 4(XX)/(EE)$ で算出した値である。この値が大きいほど、モノマーが連続に挿入された割合が多いことを示す。

【0038】⑥ 機械物性: エチレン重合体にイルガノクス1010; 500ppmを添加し、190℃で単軸押し出機で造粒した。得られたペレットをプレス成形機で200℃、100kg/cm<sup>2</sup>で3分間熔融させ、その後10℃/分で冷却し、得られた成形品をASTM-D256に準じて-25℃のアイゾット衝撃強度を求めた。

⑦ 熱安定性: エチレン重合体にイルガノクス1010を10ppmを添加し、190℃で単軸押し出機で造粒した。得られたペレットをさらに300℃で10回繰返し造粒し、その後のMI(以下「MI<sub>10</sub>」と称する。)を評価し、MIの変化の程度で熱安定性を評価した。

【0039】(実施例1) 6.2g(8.8mmol)のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートに41のトルエンを加え、90℃、30分間攪拌した。次にこの溶液に1mol/lのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液40mlを加え90℃で1分間攪拌した。一方、シリカP-10(日本、富士シリシア社製)を500℃で3時間窒素気流で処理し、その処理後のシリカを1.7lのトルエン中に入れ攪拌した。このシリカスラリー溶液に上記のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートとトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を加え3時間、90℃で攪拌した。次に1mol/lのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液206mlを加え、さらに90℃で1時間攪拌した。

【0040】その後上澄み液を90℃のトルエンを用いてデカンテーションを5回行い過剰のトリヘキシルアルミニウムを除いた。0.218mol/lの濃い紫色の



チタニウム (N-1, 1-ジメチルエチル) ジメチル (1-(1, 2, 3, 4, 5, -e t a)-2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) シラミナート) ((2-) N) -( $\eta^4$ -1, 3-ペンタジエン) の ISOPAR™ E (米国、E x x o n 化学社製) 溶液 20 ml を上記混合物に加え 3 時間攪拌し緑色の担持触媒を得た。得られた担持触媒の一部を脱水脱酸素したヘキサン 0. 8 l と共に、内部を真空脱気し窒素置換した 1. 5 l の反応器に入れた。容器内温度を 75℃としてエチレンと 1-ブテン、水素の混合ガス (ガス組成はエチレン 700 g、1-ブテン 20 g、水素 0. 3 l) で全圧が 8 k g / c m<sup>2</sup> とした。上記組成の混合ガスを補給することで、全圧 8 K g / c m<sup>2</sup> を保ち 2 時間重合を行い、第一表のエチレン重合体を得た。得られたエチレン重合体は優れた機械物性、成形性、熱安定性を有するものであった。

【0041】(実施例 2~5) 混合ガス中の 1-ブテン、及び水素の量を変えたこと以外は、実施例 1 と同様に操作し、表 1 記載のエチレン重合体を得た。尚、実施例 3、4、5 は 1-ブテンを入れずに重合した。得られたエチレン重合体は優れた機械物性、成形性、熱安定性を有していた。

(実施例 6) 実施例 4 のエチレン重合体 50 重量部、実施例 5 のエチレン重合体 50 重量部を、200℃の 2 軸押し出し機を用いて混合した。このエチレン重合体組成物のアイゾット衝撃強度は 30 k g f c m / c m であった。

【0042】(比較例 1) (クロム触媒によるエチレン重合体) 三酸化クロム 0. 4 g を蒸留水 80 g に溶解して、この溶液中にシリカ (富士デブイソン社 G r a n d e 9 5 2) 20 g を浸漬し、室温にて 1 時間攪拌した。このスラリーを加熱して水を除き、120℃にて 10 時間減圧乾燥した。この固体を乾燥空気 600℃で 5 時間乾燥した。得られた固体 20 mg を脱水脱酸素した、ヘキサン 0. 8 l とともに、内部を真空脱気し、窒素置換した 1. 5 l の反応器に入れた。反応器の内温度を 85℃に保ち、エチレンを 10 K g / c m<sup>2</sup> 加え、水素で全圧 13 k g / c m<sup>2</sup> とした。エチレンを補給することで、全圧 13 K g / c m<sup>2</sup> を保ち 2 時間重合をこない 180 g のエチレン重合体を得た。表 1 記載の得られたエチレン重合体は成形性には優れているが、分子量分布が広いいため機械物性が不良である。またこの重合体の熱安定性は不良であるが比較例 2 より、この原因は末端 2 重結合が多いためであることがわかる。

【0043】(比較例 2) 実施例 3 のエチレン重合体 180 g に、比較例 1 で得られた固体触媒 20 mg を 2 軸押し出し機で添加、混合した。得られたエチレン重合体

の物性を表 1 に示す。比較例 1 で用いた固体触媒は、エチレン重合体の熱安定性には、影響しておらず、比較例 1 のエチレン重合体の熱安定性不良の原因は末端 2 重結合が多いためであることがわかる。

(比較例 3~6) (チーグラ触媒によるエチレン重合体)

既に周知の塩化マグネシウム 6 水和物、2-エチルヘキサノール、塩化マグネシウムから調整されたチーグラ触媒を用いて、比較例 3、4、5、6 のエチレン重合体を重合した。得られたエチレン重合体はいずれも分子量分布が広く、機械物性が不良である。さらに末端 2 重結合も多いため熱安定性も不良である。

【0044】(比較例 7) 比較例 6 のエチレン重合体 50 重量部、実施例 5 のエチレン重合体 50 重量部を、200℃の 2 軸押し出し機を用いて混合した。このエチレン重合体組成物のアイゾット衝撃強度は 12 k g f c m / c m であった。このような高い MI においても、本発明の実施例 4 のエチレン重合体は、従来のチグラ触媒によるエチレン重合体に比べ優れた機械物性を有することがわかる。

【0045】(比較例 8) (ジルコノセン触媒によるエチレン重合体)

十分に窒素乾燥された 200 ml のフラスコにシリカ (富士デブイソン社 G r a n d e 9 5 2) 4 g、トルエン 40 ml を入れ、-40℃まで冷却した。メチルアルモキシンのトルエン溶液 (東ソーアクト社製 MMAO-3) 30 ml を加え一時間反応させ、その後 0℃で一時間、さらに 80℃で 3 時間反応を行い、反応終了後 20℃まで冷却し、メチルアルモキシンを担持したシリカの担体を得た。次にビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2. 5 ml / l をジルコニウム換算で 1  $\mu$  m o l、およびトリイソブチルアルミニウム (1. 0 m o l / l) 0. 12 m m o l を加え、触媒を合成した。得られた懸濁溶液を脱水脱酸素した、ヘキサン 0. 8 l とともに、内部を真空脱気し、窒素置換した 1. 5 l の反応器に入れた。容器内温度を 75℃としてエチレンと 1-ブテン、水素の混合ガスの量を調整し、(ガス組成はエチレン 700 g、1-ブテン 20 g、水素 0. 3 l) で全圧が 8 k g / c m<sup>2</sup> とした。混合ガスを補給することで、全圧 8 K g / c m<sup>2</sup> を保ち 2 時間重合を行い、第一表のエチレン重合体を与えた。得られたエチレン重合体は優れた機械物性は有しているものの、成形性、熱安定性は不良であった。特にエチレン重合体が激しく黄変した。この熱安定性不良の原因は主にジルコニウム残さによるものである。

【0046】

【表 1】

表 1

	M1	MIR	MI <sub>10</sub>	密度 g/cm <sup>3</sup>	Mw /Mn	ビニル /1000C	ビニリデン /1000C	Izod kgfcm/cm	D値
実施例 1	1.1	23	1.0	0.9105	3.5	0.005	0.017	N.B	1.1
2	1	27	0.98	0.9459	4.5	0.004	0.014	15	0.2
3*	1	31	0.99	0.9618	5.5	0.003	0.008	20	0
4*	600	未測定	570	0.9812	3.2	0.004	0.007	未測定	0
5*	0.005	33	0.0045	0.9476	6.8	0.006	0.006	N.B.	0
比較例 1*	1.5	67	0.2	0.9610	8.8	0.1	0.067	5	0
2*	1.1	31	0.98	0.9618	5.5	0.003	0.008	20	0
3*	1.2	35	0.6	0.9634	9	0.0967	0.022	10	0
4	1.4	27	0.5	0.9145	4.5	0.1	0.067	N.B	1.67
5*	0.005	55	0.0030	0.9512	6.0	0.10	0.010	N.B.	0
6*	600	未測定	200	0.9832	11	0.10	0.062	未測定	0
8*	1.3	15	0.3	0.9587	2.5	0.015	0.019	25	0

\*はエチレン単独重合体を表し、N. B. は破壊せずを表す。

【0047】

【発明の効果】本発明のエチレン重合体は、機械物性に優れ、かつ成形性及び成形時の熱安定性に優れており、

フィルム、ブロー、パイプ等への適用が出来る。特に酸化防止剤等が問題になる食品分野においても本発明のエチレン重合体は適用できる。